






POLYOXYMETHYLENE BASED THERMOPLASTIC MOLDING COMPOSITION

Patent number: JP54155248
Publication date: 1979-12-07
Inventor: KARURUHAINTSU BURUKU; UERUNERU
SHIYUMIIDERU; ERUNSUTO UORUTERUSU
Applicant: HOECHST AG
Classification:
- international: C08L59/02; C08L21/00; C08L23/02; C08L31/02;
C08L33/06; C08L67/00; C08L75/04; C08L59/00;
C08L21/00; C08L23/00; C08L31/00; C08L33/00;
C08L67/00; C08L75/00; (IPC1-7): C08L59/02
- european: C08L59/02
Application number: JP19790049191 19790423
Priority number(s): DE19782818240 19780426

Also published as:

 EP0004973 (A1)
 US4277577 (A1)
 ES479794 (A)
 DE2818240 (A1)
 EP0004973 (B1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP54155248

Abstract of corresponding document: **US4277577**

The invention provides a molding composition of a mixture of an oxymethylene polymer, an elastomer having a softening temperature of below the crystallite melting point of the oxymethylene polymer and a second order transition temperature of from -120 DEG to +30 DEG C., and a segmented thermoplastic copolyester. The molding composition of the invention is distinguished by improved mechanical properties, especially with respect to the impact strength.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑫公開特許公報(A)

昭54—155248

⑤Int. Cl.²
C 08 L 59/02 //
(C 08 L 59/02
C 08 L 75/04
C 08 L 67/00)

識別記号 ⑥日本分類
25(I) D 18

庁内整理番号 ④公開 昭和54年(1979)12月7日
7144—4 J

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 12 頁)

⑭ポリオキシメチレンを基剤とした熱可塑性成形組成物

⑮特 願 昭54—49191

⑯出 願 昭54(1979)4月23日

優先権主張 ⑰1978年4月26日⑱西ドイツ
(DE)⑲P2818240.3

⑳発明者 カルルハインツ・ブルク
ドイツ連邦共和国ウースバー
デン・アイヒエンウエーク18
同 ウエルネル・シユミーデル
ドイツ連邦共和国ケルクハイム

・タウヌス・テレーゼンストラ
ーセ37

㉑発明者 エルンスト・ウオルテルス
ドイツ連邦共和国ケーニツヒシ
ユタイン／タウヌス・アム・エ
ルトパールシユタイン48

㉒出願人 ヘキスト・アクチエンゲゼルシ
ヤフト
ドイツ連邦共和国フランクフル
ト・アム・マイン(番地無し)

㉓代理人 弁理士 江崎光好 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 ポリオキシメチレンを基剤とし
た熱可塑性成形組成物

2. 特許請求の範囲

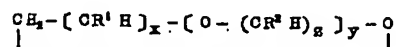
1. A) ポリオキシメチレン99.89乃至60重
量%、

B) A)によるポリオキシメチレンの微結晶融
点以下の軟化点及び-120℃乃至+30
℃の二次転移温度を有するエラストマー0.1
乃至40重量%及び

C) セグメント化、熱可塑性共重合体又はポ
リウレタン0.01乃至20重量%よりなる
混合物からなる成形組成物。

2. 成分Aが還元比粘度0.5乃至1.5 dl・g⁻¹
を有する、特許請求の範囲才1項記載の成形
組成物。

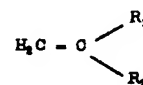
3. 成分Aが、トリオキサン及び式



(式中(A) R¹及びR²は同一か又は異なつてお

りそして夫々水素原子、1乃至6好ましくは
1、2、3又は4個の炭素原子を有する脂肪
族アルキル残基又はフェニル残基を意味しそ
して(a) xは1、2又は3と同じでありそし
てyは零と同じであるか又は(b) xは零と同じ
であり、yは1、2又は3と同じでありそし
てzは2と同じであるか又は(c) xは零と同じ
であり、yは1と同じでありそしてzは3、
4、5又は6であるか又は(B) R¹は2乃至6
好ましくは2、3又は4個の炭素原子を有す
るアルコキシメチル残基又はフェノキシメチ
ル残基を意味し、その際xは1と同じであり
そしてyは零と同じでありそしてR²は上記の
意味を有する)の化合物からなる共重合体で
ある、特許請求の範囲才1項又は才2項記載
の成形組成物。

4. 成分Bが、式



(式中 R_1 は水素原子又はメチル-又はエチル炭基でありそして R_2 は水素原子、カルボキシル基又は周期系のオ1乃至オⅢ族の金属との対応する塩、2乃至10個の炭素原子を有するアルキルカルボキシル基、2乃至5個の炭素原子を有するアシルオキシ基、シアノ基、フェニル炭基又はビニル炭基を意味する) のオレフィン性不飽和化合物よりなる単一又は共重合体である、特許請求の範囲オ1項乃至オ3項のいずれかに記載の成形組成物。

5. 成分Bが、平均分子量50,000乃至150,000を有する、特許請求の範囲オ1項乃至オ4項記載の成形組成物。

6. 成分Cが、

- a) 少なくとも1個の、分子量相々300を有する芳香族ジカルボン酸及び分子量350乃至8000を有するジオールからなるエスナルの単位75乃至35重量%及び
- b) 少なくとも1個の、分子量相々300を有する芳香族ジカルボン酸及び分子量相々

250を有するジオールからなるエスナルの単位25乃至65重量%

からなる共ポリエステルである、特許請求の範囲オ1項乃至オ5項のいずれかに記載の成形組成物。

7. 成分Cが、OH-末端基を有するポリエーテル又はポリエステル、連鎖延長剤及び芳香族又は脂肪族ポリイソシアネートから製造したポリウレタンである、特許請求の範囲オ1項乃至オ6項のいずれかに記載の成形組成物。

3. 発明の詳細な説明

ポリオキシメチレン即ちオキシメチレン-単重合体及びオキシメチレン-共重合体を基剤とした熱可塑性成形組成物は、就中工業的分野で使用されている材料としてずっと前から知られている。更にこれらポリオキシメチレンを適当なエラストマー例えば米国特許明細書オ3795715号による、脂肪族ジカルボン酸及び α 、 ω -ジオールからなるポリエステル又は西ドイツ特許出願公開公報オ2449343号による、芳香族

ジカルボン酸及び様々な分子量のジオールからなる共ポリエステル又は西ドイツ特許出願公開公報オ1769560号による、エチレン及び酢酸ビニル若しくはアクリルエスナルからなる共重合体又は西ドイツ特許明細書オ1193240号による、ポリヒドロキシル化合物、ポリイソシアネート及び連鎖延長剤からなるポリウレタンと混合することにより、強度強さが柔軟性ポリオキシメチレンと比較して改善されている主成物が得られることが知られている。

この公知の二重混合物の物性、機械的性質の一部就中これから製造した成形体の強度強さが多くの使用目的にとつて向十分ではないこと、更にこれら二重混合物の加工幅がかなり狭いこととしてそれらの製造の標準化化するために新しい剪断力が必要であることが特に不利である。

それ故本発明の課題は特に前記の欠点を除くことである。

この課題の解決のために、ポリオキシメチレンのほかには特殊なエラストマー成分及び特殊な

加工助剤を含有する二重混合物が提案される。

それ故本発明は、

- A) ポリオキシメチレン99.89乃至60重量%、
- B) A)によるポリオキシメチレンの玻璃転移点以下の軟化点及び-120℃乃至+30℃の二重転移温度を有するエラストマー0.1乃至40重量%及び
- C) セグメント化、熱可塑性共重合体又はポリウレタン0.01乃至2.0重量%よりなる混合物からなる

成形組成物に関する。

成分Aとして使用されるポリオキシメチレンの含有率は好ましくは99.49乃至80重量%であり、エラストマー成分Bの含有率は好ましくは0.5乃至2.0重量%でありそして加工助剤Cの含有率は好ましくは0.01乃至1.0重量%である。

殊に良好な成果は、成分A 98.5乃至90重量%、成分B 1.0乃至1.0重量%及び成分C

0.05乃至5重量%から構成されている混合物を用いて得られる。

成分A、B及びCは、A、B及びCに関する次の記載を夫々満足させる重合体又は共重合体混合物から構成され得る。

成分Aとして使用されるポリオキシメチレンとは、特に、好ましくは環状構造を有する、ホルムアルデヒド又はトリオキサン又はトリオキサン-共重合体よりなる単重合体を意味する。

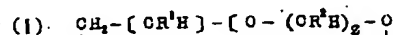
この場合ホルムアルデヒド又はトリオキサンよりなる単重合体は、ヒドロキシル末端基が公知の方法で化学的に例えばエステル化又はエーテル化により分解に対し安定化されている様なホルムアルデヒド又はトリオキサン-単重合体である。

トリオキサン-共重合体とは、オーアルコール基を有する、トリオキサン及び環状エーテル、環状アセタール及び/又は環状ポリアセタールからなる共重合体の総称である。

トリオキサン用の共単重合体としては、a) 3、

4又は5好ましくは3個の炭素を有する環状エーテル、b) 5乃至11好ましくは5、6、7又は8個の炭素を有する、トリオキサンとは異なる環状アセタール及びc)環状ポリアセタールが夫々0.1乃至20%に0.5乃至10重量%の量で考慮される。トリオキサン99乃至95重量%及び前記の共成分1乃至5重量%からなる共重合体が最も良く適する。

トリオキサン用の共単重合体としては、式



(式中 (A) R^1 及び R^2 は同一か又は異なっておりそして夫々水素原子、1乃至6好ましくは1、2、3又は4個の炭素原子を有する脂肪族アルキル残基又はフェニル残基を意味しそして (a) x は1、2又は3と同じでありそして y は零と同じであるか又は (b) x は零と同じであり、 y は1、2又は3と同じでありそして z は2と同じであるか又は (c) x は零と同じであり、 y は1と同じでありそして z は3、4、5又は6で

あるか又は (B) R^1 は2乃至6好ましくは2、3又は4個の炭素原子を有するアルコキシメチル残基又はフェノキシメチル残基を意味し、その際 x は1と同じでありそして y は零と同じでありそして z は上記の意味を有する) の化合物が格別である。

環状エーテルとしては、就中エポキシド例えばエチレンオキシド、スチレンオキシド、プロピレンオキシド及びエヒクロルヒドリン並びにフェニルグリシジルエーテルが考慮される。

環状アセタールとしては、就中2乃至8好ましくは2、3又は4個の炭素原子を有する脂肪族又は環状脂肪族 α 、 ω -ジオールよりなり、炭素数は2個の炭素原子よりなる間隔で酸素原子により中断していることができる環状ホルマール例えばグリコールホルマール(1,3-ジオキソラン)、プロパンジオールホルマール(1,3-ジオキサン)、ブタンジオールホルマール(1,3-ジオキセパン)及びジグリコールホルマール(1,3,6-トリオキソカン)並びに4-

クロルメチル-1,3-ジオキソラン及びヘキサソールホルマール(1,3-ジオキソナン)が適する。

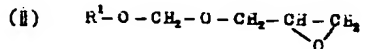
不飽和ホルマール並びにブタンジオールホルマール(1,3-ジオキサシクロヘプタン-[5])が考慮される。

環状ポリアセタールとしては、前に記載せる環状アセタールの単重合体又は共重合体並びに脂肪族又は環状脂肪族 α 、 ω -ジオール及び脂肪族アルデヒド好ましくはホルムアルデヒドからなる環状縮合体が適する。特に2乃至8好ましくは2、3又は4個の炭素原子を有する脂肪族 α 、 ω -ジオールよりなる環状ホルマールの単重合体例えばポリ(1,3-ジオキソラン)、ポリ(1,3-ジオキサン)及びポリ(1,3-ジオキセパン)が使用される。

トリオキサン用添加共単重合体としては、場合によりな分子中に多収縮の重合可能基を有する化合物例えばアルキルグリシジルホルマール、ポリグリコールジグリシジルエーテル、アルカ

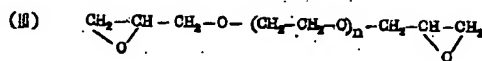
ンジオールジグリシジルエーテル又はビス（アルカントリオール）-トリホルマールが使用され、しかも全単量体濃度に対し0.05乃至5好ましくは0.1乃至2重量部の量で使用される。

アルキルグリシジルホルマールとは、次式(II)の化合物の意味である：



上記式中 R^1 は1乃至10好ましくは1乃至5個の炭素原子を有する脂肪族アルキル残基を意味する。殊に好適なものは、線状の、飽和脂肪族アルキル残基を有する上記式のアルキルグリシジルホルマール例えばメチルグリシジルホルマール、エチルグリシジルホルマール、プロピルグリシジルホルマールおよびブチルグリシジルホルマールである。

次式(III)の化合物はポリグリコールジグリシジルエーテルと呼ばれる：



上記式中、 p および q は夫々3乃至9好ましくは3又は4の整数を意味する。就中、上記式において p および q が同じ数を意味する対称性ビス-（アルカントリオール）-トリホルマール例えばビス（1,2,5-ペンタントリオール）-トリホルマール及び好ましくはビス（1,2,6-ヘキサントリオール）-トリホルマールが適する。

ポリオキシメチレンの還元比粘度の値（RBV値）（ジフェニルアミン2重量部で安定化せるブチロラクトン中140℃で0.5g/100mlの濃度で測定）は、一般に0.5乃至2.0dl・g⁻¹好ましくは0.5乃至1.5dl・g⁻¹である。

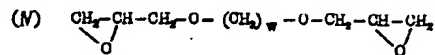
ポリオキシメチレン重合体の微結晶融点は、140乃至180℃好ましくは150乃至170℃の範囲内にあり、その密度は1.38乃至1.45g・ml⁻¹好ましくは1.40乃至1.43g・ml⁻¹である（DIN 53479号により測定）。

本発明により使用される、好ましくは二元又は三元トリオキサン-共重合体は、公知の方法

上記式中、 n は2乃至5の整数を意味する。

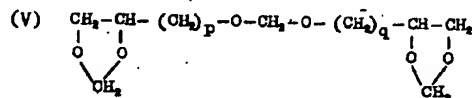
特に上記式において n が2又は3を意味するポリグリコールジグリシジルエーテル例えばジエチレングリコールジグリシジルエーテル及びトリエチレングリコールジグリシジルエーテルが適する。

次式(IV)の化合物はアルカンジオールジグリシジルエーテルと呼ばれる：



上記式中、 w は2乃至6好ましくは2、3又は4の整数を意味する。特にブタンジオールジグリシジルエーテルが適する。

ビス（アルカントリオール）-トリホルマールとは、1個の線状の及び2個の環状のホルマール基を有する化合物特に次式(V)の化合物の意味である：

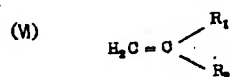


で陽イオン作用性触媒の存在下0乃至100℃好ましくは50乃至90℃の温度で単量体を重合することにより製造される（例えば米国特許明細書オスロ27,352号参照）。この場合、触媒としては、例えばルイス酸例えば三フッ化硼素五フッ化アンチモン及びルイス酸の錯化合物²が好ましくはエーテレート例えば三フッ化硼素-ジエチルエーテレート及び三フッ化硼素-ジプロピルエーテレートが使用される。更に、プロトン酸例えば過クロル酸並びに塩酸の化合物例えばトリフェニルメチルヘキサフルオロホスフェート、トリエチルオキソニウムヘキサフルオロボレート又はアセチルパークロレートが適する。重合は塊状、懸濁又は溶液重合で行なわれ得る。不安定な部分を除くために、共重合体は有利には熱的または加水分解的に調整された、オールコール末端基までの部分的分解に付される（米国特許明細書オスロ3,103,499号及びオスロ3,219,623号参照）。

本発明により使用される、ホルムアルデヒド

又はトリオキサンの単重合体は、同様に公知の方法で単重合体を環状重合により製造される（例えば米国特許明細書第2,768,994号及び第2,989,505号参照）。

成分Bとして使用されるエラストマーとは、好ましくは式(V)のオレフィン性不飽和化合物よりなる単一及び共重合体の意味である：



上記式中 R_1 は水素原子又はメチル-又はエチル残基でありそして R_2 は水素原子、カルボキシ基又は周期表第1乃至第10族の金属との対応する塩若くはアルカリ、アルカリ土類-又は亜鉛塩、2乃至10好ましくは2乃至5個の炭素原子を有するアルキルカルボキシ基、2乃至5好ましくは2又は3個の炭素原子を有するアシルオキシ基、シアノ基、フェニル残基又はビニル残基を意味しそしてその軟化点は夫々のポリオキシメチレンの融結晶融点以下好ましくは

+50℃乃至+100℃でありそしてその二次転移温度は-120℃乃至+30℃好ましくは-80℃乃至0℃である。

例としては次のものが挙げられる：

1. α -オレフィンよりなる単一及び共重合体
例えばポリエチレン、エチレン/プロピレン-共重合体、エチレン/アクリル酸エステル-共重合体、エチレン/メタクリル酸エステル-共重合体、エチレン/アクリル酸-共重合体。殊にポリエチレン並びにエチレン及び酢酸ビニルからなる共重合体並びにエチレン及びアクリル酸エステル好ましくはメチル-、エチル-、ブチル-又は2-エチルヘキシルアクリル酸エステルからなり、エチレンの重量割合は40乃至90好ましくは50乃至80多である共重合体が適する。
2. 4又は5個の炭素原子を有する1,3-ジエンよりなる単一及び共重合体例えばポリブタジエン、ポリイソブレン、ブタジエン/ステレン-共重合体、ブタジエン/アクリルニト

リル-共重合体。

3. ビニルエステルよりなる単一及び共重合体
例えばポリビニルアセアート、ポリビニルプロピオネート、ポリビニルブチレート。
4. アクリル-及びメタクリル酸エステルよりなる単一及び共重合体例えばポリエチルアクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリヘキシルメタクリレート、ポリ-2-エチルヘキシルメタクリレート、ポリオクチルメタクリレート。

本発明により使用されるエラストマーの分子重（重量平均）は広範囲に変えることができる。適当なのは分子量1000乃至1000000好ましくは1000乃至300000を有する生成物であり、殊に良好な成果は、分子量5000乃至15000を有する混合成分を用いて得られる。メルトインデックス（190℃及び荷重216 Kp に於て）は一般に19/10分乃至10009/10分好ましくは109/10分乃至5009/10分である。

成分Cとして使用される加工助剤とは、一般にエラストマーに性質を有しそしてジエノメーター硬度（ASTM-D-2240）A75乃至A96及び/又はD40乃至D72を有する、セグメント化、熱可塑性共ポリエステル又はポリウレタンの意味である。

RSV-値（重量比3：2のフェノール/四塩化炭素-混合物中25℃で19/100 mlの濃度で測定）は通例0.8乃至3.2 dl・g⁻¹好ましくは1.5乃至3.0 dl・g⁻¹である。

共ポリエステルは、a)長鎖エステル単位及びb)短鎖エステル単位（これらはエステル結合を介して頭尾結合で互いに結合している）からなる長鎖エステル単位の部分は、好ましくは70乃至50重量多であり、短鎖エステル単位の部分は、好ましくは30乃至50重量多である。これらのエステル単位は統計的分布で共ポリエステル巨大分子中に存在する。

長鎖並びに短鎖エステル単位中の酸成分としては、種々300好ましくは166乃至250

の分子量を有する芳香族ジカルボン酸が使用される。特に8乃至16好ましくは8乃至12個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸が適する。例としては、フェニレンジカルボン酸、テレフタル酸及びイソフタル酸並びにナフタリン-1,5-ジカルボン酸、ナフタリン-2,6-ジカルボン酸、ナフタリン-2,7-ジカルボン酸、4,4'-ジカルボキシジフェニル、ビス(4-カルボキシフェニル)-メタン、ビス(4-カルボキシフェニル)-エタン、ビス(4-カルボキシフェニル)-エーナル、ビス(4-カルボキシフェニル)-スルホン、1,2-ビス-(4-カルボキシフェニル)-エタン、アントラセン-5,10-ジカルボン酸、アセトラセン-1,4-ジカルボン酸、アセトラセン-1,5-ジカルボン酸およびアントラセン-2,6-ジカルボン酸が挙げられる。上記の遊離の酸の代りに、対応するハロゲン化物好ましくは塩化物、又は低級アルコールとのエステル好ましくはジメチルエステルが使用されうる。ジカルボン酸

又はそれらの誘導体は、単独でか又は混合物として使用される。好ましいものはテレフタル酸とイソフタル酸との混合物である。

長鎖エステル単位は、アルコール成分として350乃至8000好ましくは600乃至6000の分子量(数平均)を有するジオールを含有する。特に、末端ヒドロキシル基を有する、環中に2乃至9好ましくは2、3、4又は5個の炭素原子を有するアルキレンオキシドの単-重合体、共重合体およびブロック共重合体例えばポリ(エチレンオキシド)、ポリ(プロピレンオキシド)、ポリ(ブチレン-1,2-オキシド)、ポリオキセタン、ポリオキソラン、ポリオキサソラン、ポリオキセパン、ポリオキソカンおよびポリオキソナン並びにエチレンオキシド/プロピレンオキシド-共重合体、エチレンオキシド/オキソラン-共重合体およびエチレンオキシド/プロピレンオキシド-ブロック共重合体が適する。2乃至9好ましくは2、3、4又は5個の炭素原子を有する1又はそれ以上の脂肪族ジ

オールとホルムアルデヒドとの反応によつて製造される、末端ヒドロキシル基を有する線状ポリホルマール例えばエチレングリコール-ポリホルマール、ジエチレングリコール-ポリホルマール、プロパンジオール-(1,3)-ポリホルマール、ブタンジオール-(1,2)-ポリホルマール、プロパンジオール-(1,2)-ポリホルマール、ブタンジオール-(1,4)-ポリホルマール、ペンタンジオール-(1,5)-ポリホルマール及びヘキサジオール-(1,6)-ポリホルマールも又適する。アルコール成分は上記のジオールのうちの多量の混合物からなつていてもよい。

短鎖エステル単位はアルコール成分として積々250好ましくは64乃至150の分子量を有するジオールを含有する。特に、2乃至15好ましくは2乃至8個の炭素原子を有する脂肪族ジオール例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロパンジオール-(1,2)、プロパンジオール-(1,3)、2,2-ジメチル

プロパンジオール-(1,3)、ブタンジオール-(1,4)、ペンタンジオール-(1,5)、ヘキサジオール-(1,6)、デカンジオール-(1,10)、1,4-ジヒドロキシメチル-シクロヘキサン及びビス-(4-ヒドロキシメチルシクロヘキシル)-メタンが適する。アルコール成分は上記のジオールのうちの多量のものの混合物からなつていてもよい。短鎖エステル単位が1個より多くのアルコール-及び/又は酸成分を含有する場合には、短鎖エステル単位の全量の少くとも50%が同一でなければならない。

本発明による成形用組成物の成分としては、就中末端ヒドロキシル基及び800乃至2000の分子量を有するポリオキソランとテレフタル酸、イソフタル酸およびブタンジオール-(1,4)とから製造された共ポリエステルが適する。

本発明により使用される共ポリエステルの製造は、公知の方法(例えば米国特許明細書オ3,023,192号及びオ3,651,014号参照)に

よつて行なわれる。通常、ジカルボン酸又はジメチルエスナルの形のジカルボン酸の混合物が、長鎖ジオールおよび過剰の短鎖ジオールと共に酸媒の存在下に150乃至260℃の温度に加熱される。酸媒としては就中有機チタネート例えばナトラブチルチタネートが、場合により酢酸マグネシウム又は酢酸カルシウムと組合せて使用される。エスナル交換反応によつて生成するメタノールおよび過剰の反応成分の除去好ましくは蒸留によるその後に、直ちに使用しうるエラストマー性共ポリエスナルが得られる。

更に成分として本発明により、公知の方法でイソシアネート重合付加法により製造し得るポリウレタンが使用される。最多量のポリイソシアネート、分子量（数平均）約500乃至4000を有するポリヒドロキシル化合物及び連鎖延長剤例えば多官能低分子ポリアルコール、ポリアミン、水、ヒドラジン、オキシエチル尿素、オキシエチル化ポリフェノール又は芳香族ポリアミンを基剤としたポリウレタンの生成

は公知の通り見通しのきく方法で実施し得る。反応成分の種類、量比、温度管理、種々に経過せる、接触又は非接触連鎖延長-及び分岐化反応により高分子重合付加生成物の末端基の構成及び種類は種々に変えられる。

使用される生成物は、ポリエスナル、ポリエーナル例えばポリエチレングリコールエーナル、ポリプロピレングリコールエーナル又はポリブチレングリコールエーナル、ポリエスナルアミド、ポリチオエーナル又はポリアセタール（分子量500乃至4000を有する）又は例えばアクリルニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニルでそのグラフト誘導体及び芳香族及び脂肪族ポリイソシアネート及び連鎖延長剤例えば低分子グリコール又は水から製造されている高分子ポリウレタンである。これは殊に比較的僅かな分岐度を有しそして固有粘度値0.4乃至2（ジメチルホルムアミド中30℃で測定）を有すべきである。その末端基は例えばOH-、HCO-、アミノ-、ヒドラジン-若しくは置換せるアミ

ノ基であることができる。更に殊に使用されるこの様なポリウレタンはその連鎖内でウレトジオン環又は不飽和、重合性又は疏水で加硫し得る基例えばアリルモノグリセリンエーナル若しくは1,4-ブタジエノールの残基を含有することができる。更にホルムアルデヒドとの網状化反応に使える化合物例えばオキシエチル化芳香族ポリフェノール、ビス-ヒドロキシ-エチル化アニリン、ホートルイジン、キシリジン、ヒドロキシ-アルキル化尿素、ウレタン又はアミドの成基も含有することができる。

使用される上記のポリウレタン組成物がかなりの分岐度若しくは網状化度を有する限り、これは、分岐体が、例えばアロファネート又はピウレット分岐体の如く、加熱により容易に分離する結合から構成されている（これは例えばフランス特許明細書第1339349号によりオルト置換ポリイソシアネートの使用により構成し得る如き）ならば、有利である。併し又連鎖延長せるポリウレタン組成分も挙げられ、これは

フランス特許明細書第1358139号の方法により500より多い過剰のポリイソシアネートを用いて製造され、その際場合により又不飽和ポリヒドロキシル化合物及び網状化剤として重合性、単量体のビニル化合物が併用され得る。

本発明による成形組成物は、それぞれ粉末又は顆粒の形で存在するのが好ましい成分の混合および引き続いての均質化によつて製造されるのが有利である。混合は通常室温において好ましくは15乃至30℃の温度において行なわれ、そして均質化は任意の加熱しうる混合装置例えばドラム、カレンダー、捏和機または押出機でポリオキシメチレンの微結晶融点以上の温度即ち150乃至250℃好ましくは170乃至220℃の温度において行なわれ、殊に175乃至200℃の温度が好ましい。本発明による成形組成物の全成分は、上記の温度範囲において処理されなければならない。均質化の際場合によつてはエラストマー成分の部分的網状化が行われ得るが、これは併し通例混合物の性質に

とつて不利ではない。

本発明による成形組成物は、場合によりなお公知の添加剤特に安定剤及び／又は充填剤並びに核形成剤、帯電防止剤、難燃化剤、滑剤、潤滑剤、可塑剤、顔料、染料、螢光増白剤又は離型助剤を含有する。

熱の影響に対する安定剤としては、特にポリアミド、多塩基性カルボン酸のアミド、アミジン例えばジシアンジアミド、ヒドラジン、尿素、ポリ(N-ビニルラクタム)及び2乃至20個の炭素原子を有する脂肪族の、好ましくはヒドロキシル基を含有する、一塩基乃至三塩基性カルボン酸のアルカリ土類塩例えばステアリン酸カルシウム、リシメール酸カルシウム、乳酸カルシウムおよびクエン酸カルシウムが適する。酸化安定剤としては、就中ビスフェノール化合物好ましくは7乃至13好ましくは7、8または9個の炭素原子を有する一塩基性4-ヒドロキシフェニルアルカン酸と2乃至6個の炭素原子を有するジオールとのジエステルが使用され

る。光安定剤としては、 α -ヒドロキシベンゾフェノン誘導体およびベンゾトリアゾール誘導体が適する。安定剤は全部で0.1乃至5好ましくは0.5乃至3重量部(全成形組成物に対して)の量で使用される。

充填剤としては例えばアスベスト繊維、ガラス繊維、ガラス粉末、グラファイト、カーボンブラック、金属粉末、金属鹽化物、硫酸塩、炭酸塩およびモリブデン(N)-サルファイドが使用される。充填剤の量は10乃至70好ましくは20乃至40重量部(成形組成物全量に対して)である。

ポリオキシメチレンA、エラストマー成分B及び加工助剤Cからなる、本発明による成形組成物は、その機械的性質特にその衝撃強さが既記の、ポリオキシメチレン及びエラストマー成分からなる二種混合物と比較して更に改善されていることで優れている。個別的成分として同様に有効なエラストマーのこの相乗的挙動は、成分の非常に異なる化学的合成の際予期し得な

かつた。更に確くべきことは、本発明による二種混合物の均質化が混合装置中で、例えば西ドイツ特許出願公開公報第1769560号に於て二種混合物に關して記載されているより著しく低い剪断力で達成されると云う事である。更に本発明による成形組成物に於て、成形初への熱可塑的加工の際の条件が、これからは悪い強度が得られることなしに、広範囲に変えられ得ることが有利である。

本発明による成形組成物は、機械的に粉砕され、例えば細片化または粉砕により、顆粒、チップ、フレークまたは粉末にされる。これは熱可塑性であり、射出成形、押出成形、溶融紡糸または深絞りにより加工される。これは、成形体例えば箔状物、棒、板、フィルム、管およびホースのような半成品および完成品並びに機械部品、例えばケーシング、歯車輪、ベアリング部材および潤滑装置を製造するための工業用材料として適する。

次の例により本発明を説明する。

これらの例に於て使用せる等級は次の様に測定される：

RSV-値

a)ポリオキシメチレン： ジフェニルアミン2重量部で安定化せるブチロラクトン中140℃で0.5g/1.00mlの濃度で測定。

b)成分C： 重量比3：2のフェノール/四塩化炭素中25℃で1g/1.00mlの濃度で測定。

メルトインデックス： ASTM-1238に於て190℃及び荷重2.16Kpで測定。

分子重： ゲルクロマトグラフィ-法により測定。

ジユロメーター硬度： ASTM-D-2240による。

軟化点： いわゆる環状法(ASTM-E-28)により測定。

粘度： DIN 53479による。

衝撃強さ： 落下試験により測定。この場合夫々試験すべき板を枠上に固定しそして

500gの重量を有しその接収部が直径2cmの半球として形成されている落下ハンマーを摩擦をできるだけ少くしながら僅々の高さから板の上に垂直に落下することによって衝撃応力をかける。衝撃強さの尺度として板の50%が破壊される高さ(25回の落下試験の平均値)が示される。最高の高さは250cmである。

例

成分A(ポリオキシエチレン)、B(エラストマー)及びC(加工助剤)の種々な重量部を、粉末又は顆粒形で場合により適当な安定剤の添加下室温で混合し、二本スクリー式押出機で200℃で溶融して均質化しそしてローブ状物として押し出す。押出機中の滞留時間は約4分である。ローブ状物を短片に切断しそして得られる乾燥顆粒を射出成形機で60×60×2mmの板に加工する。

1. 成分 A I

トリオキササン98重量%及びエチレンオキシ

ンジアミン、アジピン酸及びセバシン酸からなる共ポリアミド1%並びにビス-(β -3,5-ジ-オ-三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオニルオキシ)-ヘキサンの使用される。

5. 成分 B I

エチレン及び酢酸ビニル(酢酸ビニル含有率32-34重量%を有する)からなり、メルトインデックス22-28g/10分を有する共重合体。その密度は0.957g/cm³でありそしてジユロメーター硬度は67Aである。軟化点=116℃。

6. 成分 B II

エチレン及び酢酸ビニル(酢酸ビニル含有率27-29重量%を有する)からなり、メルトインデックス125-127g/10分を有する共重合体。その密度は0.949g/cm³でありそしてジユロメーター硬度は67Aである。軟化点=88℃。

7. 成分 C I

D2重量%からなり、オールアルコール末端基を有しそしてRSV-値0.8dl·g⁻¹、密度1.41g/cm³及び融結晶融点166℃を有する共重合体。安定剤として、リシノール酸カルシウム0.1%及び1,6-ビス-(β -3,5-ジ-オ-三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオニルオキシ)-ヘキサンの使用される。

2. 成分 A II

A Iに相当するが、但しRSV-値1.1dl·g⁻¹を有する共重合体。

3. 成分 A III

A Iに相当するが、但しRSV-値0.63dl·g⁻¹を有する共重合体。

4. 成分 A IV

半アセタール末端基が無水酢酸との反応によりマスクされておりそしてRSV-値0.8dl·g⁻¹、密度1.43g/cm³及び融結晶融点181℃を有するポリホルムアルデヒド。安定剤として、カプロラクタム、ヘキサメチレ

テレフタル酸ジメチルエステル390重量部、イソフタル酸ジメチルエステル100重量部、ブタンジオール-(1,4)19.5重量部及び分子重(数平均)1000を有するポリオキシラン447重量部から製造された共ポリエステル。その密度は1.17g/cm³である。共ポリエステルのRSV値は2.78dl·g⁻¹でありそしてジユロメーター硬度は92Aである。

8. 成分 C II

C Iに相当するが、イソフタル酸ジメチルエステルを使用していない共ポリエステル。ジユロメーター硬度はこの場合55D若しくは97Aである。密度は1.20g/cm³である。

9. 成分 C III

C IIに相当するが、ジユロメーター硬度63D及び100A、密度1.22g/cm³を有するポリエステル。

10. 成分 C IV

ジユロメーター硬度78A、密度1.18g/cm³。

cm^{-3} 及びビカー軟化温度 (ASTM-D-1525)

特開 昭54-155248(10)

90℃を有するポリエステルウレタン。

11. 成分 C V

デュロメーター硬度 55 D、密度 $= 1.229 \cdot \text{cm}^{-3}$ 、

ビカー軟化温度 $= 160^\circ\text{C}$ のポリエステルウ

レタン。

例 番号	成 分 (重量%)			落 高 (cm)
	ポリオキシメチレン	エラストマー	加工助剤	
比 較	100 A I	-	-	19
比 較	92 A I	8.0 C I	-	213
比 較	92 A I	-	8.0 C I	160
1	92 A I	4.0 B I	4.0 C I	>250
2	92 A I	7.2 B I	0.8 C I	>250
3	92 A I	7.9 B I	0.1 C I	220
比 較	95 A I	5.0 B I	-	180
比 較	95 A I	-	5.0 C I	135
4	95 A I	2.5 B I	2.5 C I	>250
5	95 A I	4.5 B I	0.5 C I	>250
6	95 A I	4.9 B I	0.1 C I	225
比 較	97 A I	3.0 B I	-	181
比 較	97 A I	-	3.0 C I	80
7	97 A I	2.0 B I	1.0 C I	238
8	97 A I	2.5 B I	0.5 C I	214

例 番号	成 分 (重量%)			落 高 (cm)
	ポリオキシメチレン	エラストマー	加工助剤	
9	97 A I	275 B I	0.25 C I	230
10	97 A I	285 B I	0.15 C I	240
11	97 A I	295 B I	0.05 C I	246
比較	99 A I	1.0 B I	-	71
比較	99 A I	-	1.0 C I	29
12	99 A I	0.99 B I	0.01 C I	110
比較	97 A I	3.0 B I	-	120
比較	97 A I	-	3.0 C I	80
13	97 A I	1.5 B I	1.5 C I	>250
14	97 A I	2.55 B I	0.45 C I	>250
比較	97 A I	3.0 B I	-	181
比較	97 A I	-	3.0 C I	60
15	97 A I	2.85 B I	0.15 C I	>250
16	97 A I	2.25 B I	0.75 C I	>250
比較	97 A I	3.0 B I	-	200

例 番号	成 分 (重量%)			落 高 (cm)
	ポリオキシメチレン	エラストマー	加工助剤	
比較	97 A I	-	3.0 C III	39
17	97 A I	2.25 B I	0.75 C III	>250
18	97 A I	2.85 B II	0.15 C III	240
19	97 A I	2.55 B II	0.45 C III	>250
比較	97 A I	-	3.0 C IV	45
20	97 A I	2.85 B I	0.15 C IV	230
比較	97 A I	-	3.0 C V	60
21	97 A I	2.85 B I	0.15 C V	200
比較	100 A II	-	-	14
比較	97 A II	3.0 B I	-	48
比較	97 A II	-	3.0 C I	18
22	97 A II	2.85 B I	0.15 C I	59
比較	100 A III	-	-	35
比較	97 A III	3.0 B I	-	210
比較	97 A III	-	3.0 C I	96

例 番号	成分 (重量%)			落下高 (cm)
	ポリオキシノレン	エラストマー	加工助剤	
23	97 A B	285 B I	0.15 C I	>250
比較	100 A N	-	-	< 15
比較	97 A N	3.0 B I	-	150
比較	97 A N	-	3.0 C I	25
24	97 A N	255 B I	0.45 C I	>250

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.